Beiträge zur Kenntnis des Naphtsultams und des Naphtsultons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Jülicher
aus Marburg.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Marburg.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber: Karl Gleiser).
1916.

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 29. Juni 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Herrn Dr. phil. F. Schütz,
Chemiker in Höchst a. Main

und

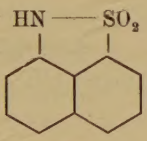
Herrn Dr. phil. F. Krollpfeiffer,
Chemiker in Höchst a. Main

in treuer Freundschaft gewidmet!

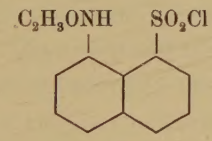
Allgemeiner Teil.

Anschließend an die Untersuchungen von Zincke und Schütz[1]) über 1 Aminonaphtalin-4-merkaptan unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zincke Versuche mit der 1·8 Naphtylaminosulfosäure, die auf die Darstellung des 1 Aminonaphtalin-8-merkaptans hinzielten.

Daß diese Darstellung auf Schwierigkeiten stoßen würde, lag auf der Hand. Die Reaktionen der Naphtalinderivate in peri-Stellung weichen ganz allgemein infolge der Neigung solcher Derivate zur Ringbildung von denen in anderen Stellungen ab, entsteht doch schon durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die 1 · 8 Naphtylaminosulfosäure deren inneres Lactam, das 1 · 8 Naphtsultam[2]) (I.)



I.



II.

Durch Einführung der Acetylgruppe in die NH_2 Gruppe der 1 · 8 Sulfosäure hoffte ich diesen Ringschluß zu vermeiden und durch die Einwirkung von Phosphorpenta- und oxychlorid zum Säurechlorid (II.) zu gelangen.

1) B. 45. 471.

2) Journal of the American Chemical Society: Vol XXIX. Nr. 9, S. 1319 ff.

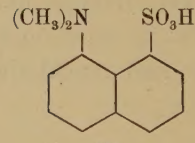
Tatsächlich ist diese Verbindung auch erhalten und durch die Darstellung eines Anilids näher charakterisiert worden.

Bei mehrfachen Wiederholungen dieses Versuchs in größerem Maßstabe, die unter genau den gleichen äußeren Erscheinungen vor sich gingen, glaubte ich wiederum das Sulfochlorid in Händen zu haben und reduzierte dieses ohne besondere Prüfung mit Zinkstaub in der gebräuchlichen Weise. Das Resultat war jedoch nicht das erwartete Acetylmerkaptan; ich erhielt vielmehr das eingangs erwähnte 1·8 Naphtsultam (I). Es muß daher angenommen werden, da sich das Sultam nicht aus etwa entstehendem Merkaptan bilden kann, daß in dem vermeintlichen Sulfochlorid bereits Sultam vorlag, das sich vielleicht aus intermediär entstehendem Sulfochlorid durch Abspaltung von Acetylchlorid gebildet haben könnte.

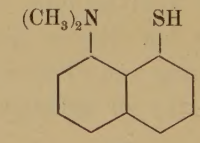
Jedenfalls steht fest, daß die Acetylgruppe hier nur unter gewissen — experimentell schwer zu treffenden — Bedingungen vor der Ringschließung schützt. In der Regel entsteht auch aus der Acetylverbindung, wie aus der freien Amino-Sulfosäure durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid das Naphtsultam.

In Übereinstimmung mit diesen Erfahrungen gelang es auch nicht durch Einführung von Methyl in die Aminogruppe der 1·8 Naphtylaminosulfosäure zu dem entsprechenden Dimethylnaphtylaminomerkaptan (IV.) zu kommen.

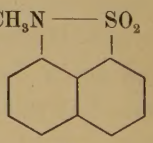
Die Dimethylnaphtylaminosulfosäure (III.) ist bekannt.[1])



III.



IV.



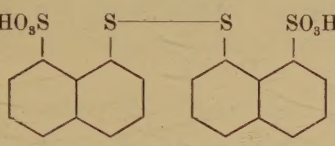
V.

1) Fußgänger, B. 35. 983.

Hier gab es bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid überhaupt kein Säurechlorid, sondern unter Abspaltung von Methylalkohol, bezw. Methylchlorid entstand direkt Methylnaphtsultam (V.)

Auch Versuche mit chlorkohlensaurem Aethyl wurden vorgenommen, doch gelang die Darstellung einer Carbaethoxyverbindung der 1 · 8 Naphtylaminosulfosäure nicht.

Verschiedene andere Methoden zur Darstellung von Merkaptanen führten auch nicht zum erwünschten Ziel. Zunächst wurde versucht, aus dem Diazoanhydrid der 1·8 Naphthylaminosulfosäure[1]) durch Eintragen in eine Natriumdisulfidlösung[2]) zum Disulfid (VI.) zu gelangen, das dann weiter in 1 · 8 Dimerkaptan übergeführt werden sollte.



VI.

Der Versuch führte zu völlig verschmierten, nicht zu reinigenden Produkten.

Sodann versuchte ich nach dem Bambergerschen Verfahren[3]) — Schwefelwasserstoff und Diazosulfosäure — ferner nach der Xanthogenat-Methode[4]) und der Rhodanat-Methode[5]) zum Disulfid zu gelangen. Alle diese Versuche scheiterten an den überaus schlechten Eigenschaften der entstehenden Körper.

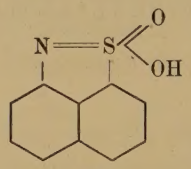
Es gelang somit auf keinem Wege von der 1 · 8 Naphtylaminosulfosäure aus das 1 · Aminonaphtalin-8-merkaptan oder andere Perimerkaptane zu erhalten.

---

1) Erdmann A. 247. 331.
2) Zincke und Krüger B. 45. 3468.
3) B. 29. 272.
4) J. pr. Ch. (2.) 41. 220.
5) B. 23. 770.

Leicht zugänglich ist dagegen das 1·8 Naphtsultam, mit dem ich mich dann weiter beschäftigt habe. Die einzige Erwähnung desselben in der Literatur ist die Arbeit von F. Dannerth in dem oben genannten amerikanischen Blatt, die einen erweiterten Bericht seiner Dissertation [1]) darstellt.

Außer einigen direkten Derivaten des Naphtsultams, dem Methyl- und Aethylnaphtsultam, sowie dem Mono- und Dinitro- und Diamino-Naphtsultam beschreibt Dannerth in dieser Arbeit auch ein Isonaphtsultam, welches er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Naphtsultam bei einstündigem Erhitzen erhalten haben will, und dem er die folgende Formel gibt:



VII.

Dieses Isonaphtsultam erschien mir auf den ersten Blick zweifelhaft. Auf dem angegebenen Weg konnte nur die Acetylverbindung des Naphtsultams entstehn, wie meine Analyse auch bestätigte. Es ist schwer zu verstehn, wie Dannerth auf den Gedanken kommen konnte, durch Essigsäureanhydrid hier an Stelle einer Acetylverbindung eine Iso-Form seines Naphtsultams zu erhalten, umsomehr, als er selbst den Ersatz des Wasserstoffs am Stickstoff durch eine Methylgruppe durchgeführt hat, wobei er zu dem in Formel V. bereits genannten Methylnaphtsultam gelangt war.

Seine Belege für die Existenz des Isonaphtsultams sind keineswegs überzeugend; er gibt eigentlich den direkten Beweis, daß sein Iso-Körper eine Acetylverbindung ist. Wie

---

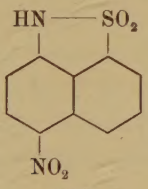
1) Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1906 „Zur Kenntnis des 1·8 Naphtsultams."

er richtig angibt, löst sich das Isonaphtsultam nicht in kaltem Alkali auf, sondern die Lösung tritt erst — unter Gelbfärbung — beim Erhitzen ein. Auf Zusatz von Säure fällt aus ihr Naphtsultam aus. Dannerth erklärt diese Erscheinung durch eine Umlagerung im Molekül, die durch Alkali hervorgerufen werde. In Wirklichkeit ist in ihr eine ganz normale Verseifung unter Abspaltung der Acetylgruppe zu sehn.

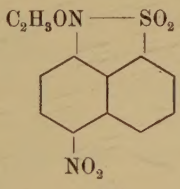
Dieselbe Abspaltung ist auch mit Säure zu erreichen. Dannerth gibt an, er habe durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf sein Isonaphtsultam ein chlorhaltiges Produkt erhalten. Ich erhielt bei genauer Befolgung seiner Vorschrift Naphtsultam.

Ebenso erklären sich die analogen Verhältnisse bei dem von ihm angeführten Mono- und Di-Nitro-Isonaphtsultam.

Bei seinem angeblichen Mononitroisonaphtsultam ist das besonders deutlich zu verfolgen. Dieses führt Dannerth durch Verkochen mit Alkali in das normale Mononitronaphtsultam (VIII.) über. Ich habe durch Acetylierung dieses Körpers die Acetylverbindung (IX.) hergestellt, die genau die von Dannerth für seine Isoverbindung angegebenen Eigenschaften und ihren Schmelzpunkt besitzt.



VIII.



IX.

Unbedingt hätte Dannerth seinen Fehler merken müssen, wenn er von seinem Isonaphtsultam eine Schwefelbestimmung gemacht hätte. Er hat aber nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestimmt, für welche Elemente die theoretischen Werte beider Verbindungen nur wenig differieren,

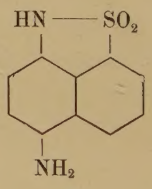
während vom Schwefelwert, der um fast 3 % verschieden ist, keine Bestimmung vorliegt.

Naphtsultam.	Acetylverbindung. (Isonaphtsultam nach Dannerth.)
C = 58,50.	C = 58,26.
N = 6,84.	N = 5,67.
H = 3,44.	H = 3,66.
S = 15,63.	S = 12,97.

Es kann nach dem allen kein Zweifel bestehn, daß das Isonaphtsultam gar nicht existiert.

Von Dannerths Versuchen wurde zunächst die Darstellung des Methylnaphtsultams (V.) wiederholt, sowie dessen Aufspaltung zur 1·8 Methylnaphtylaminosulfosäure, die sich leicht durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge durchführen läßt, wogegen eine Aufspaltung des Sultams selber, die Dannerth in der Alkalischmelze gelang, durch bloßes Kochen mit alkoholischem Alkali nicht gelingt. Das Sultam löst sich wohl auf, bleibt aber völlig unverändert.

In der Hoffnung zu einem Imidchinon zu gelangen wurde nach Dannerths Vorschrift das Mononitronaphtsultam (VIII.) dessen Acetylverbindung (IX.) bereits erwähnt wurde hergestellt und dann durch Reduktion in das Monoamidonaphtsultam (X.) übergeführt.

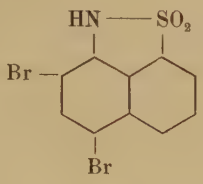


X.

Diese Aminoverbindung hat so schwach basischen Charakter, daß ihr salzsaures Salz durch Wasser zur freien Base hydrolisiert wird, die intensiv gelb gefärbt ist. Ihre leicht herzustellende Acetylverbindung ist farblos.

Mit Salpetersäure oder Eisenchlorid liefert das Amidonaphtsultam ein tiefrotes Produkt, das wahrscheinlich ein durch Oxydation entstandenes Imidchinon ist; doch konnte es noch nicht näher untersucht werden.

Sodann wurde die Herstellung des Dibromnaphtsultams (XI.) wiederholt

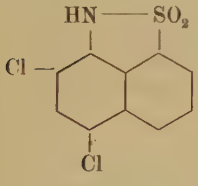


XI.

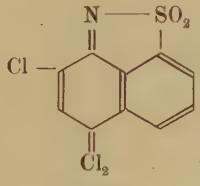
und diese Verbindung der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Während eine solche Einwirkung in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel nicht eintrat, führte die Chlorierung in Eisessig zu einem neuen Produkt, das im Gegensatz zum Dibromnaphtsultam chinoïden Charakter besitzt, indem es eine braunrote Anilinverbindung liefert.

Diese Chlorbromverbindung ist jedoch nicht näher untersucht worden, da durch die Einwirkung von Chlor auf das Naphtsultam analoge Verbindungen von ebenfalls chinoïdem Charakter entstehn.

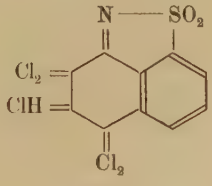
Je nach den Versuchsbedingungen bildet das Naphtsultam drei verschiedene Chlorierungsprodukte, nämlich eine Di-, Tri- und Penta-chlor-Verbindung, für welche die folgenden Formeln (XII bis XIV) in Betracht kommen, die als ausreichend bewiesen angesehen werden können.



XII.



XIII.

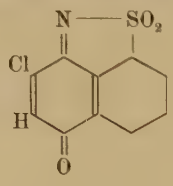


XIV.

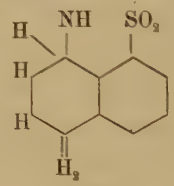
Ein Monochlornaphtsultam war nicht herzustellen. Das Dichlornaphtsultam kann kaum eine andere Konstitution besitzen; es ist nicht anzunehmen, daß die Chloratome auf beide Ringe verteilt sind, oder daß das Chlor an Stickstoff getreten ist, denn es läßt sich leicht eine Acetylverbindung davon herstellen; auch ist es noch alkalilöslich.

Direkt bewiesen wird die Formel durch das Verhalten des Trichlornaphtsultams, in das es bei weiterem Chlorieren in Chloroformlösung übergeht.

Das Dichlornaphtsultam wird sowohl durch Salpetersäure, als auch durch Chromsäure oxydiert. Während das Oxydationsprodukt mit Chromsäure einen flockigen, nicht zu reinigenden Körper darstellt, läßt sich das mit Salpetersäure leicht durch Umkristallisieren reinigen. Seine Anilinverbindung ist identisch mit dem Anilid, welches aus dem Dianilid (XVII.) entsteht und durch Formel XIX. ausgedrückt werden muß. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß dem Oxydationsprodukt die Formel XV. zukommt. Es ist ein Monochlornaphtsultamchinon; sein Verhalten ist auch durchaus das eines Parachinons.



XV.



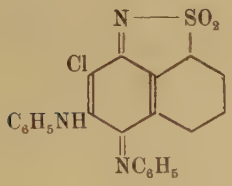
XVI.

Das Trichlorderivat ist kein einfaches Substitutionsprodukt mehr; es hat chinoïden Charakter, und leitet sich von einem Dihydronaphtsultam (XVI.) ab. Ich bezeichne es als 5 Dichlor-7-chlordihydronaphtsultam[1]) oder kürzer als Trichlordihydronaphtsultam.

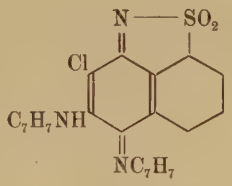
1) Das Schema der Bezifferung ist

Durch Reduktion geht es wieder in das Dichlornaphtsultam zurück. Es gibt ferner ein stark gefärbtes Dianilid und ein ebensolches Ditoluidid, die beide noch ein Atom Chlor enthalten. Derartige Reaktionen sind ausgeschlossen, wenn ein einfaches Trichlorsubstitutionsprodukt vorliegt, gleichgültig, wie die Verteilung der Chloratome ist. Ich halte die gegebene Formel, und damit auch die des Dichlornaphtsultams schon auf Grund dieses Verhaltens für sicher bewiesen. Es sprechen aber auch alle weiteren Beobachtungen für diese Formulierung.

Für das Dianilid und das Ditoluidid würden also folgende Formeln in Betracht kommen (XVII. und XVIII.).



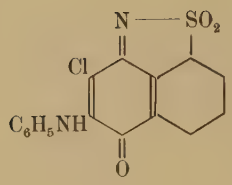
XVII.



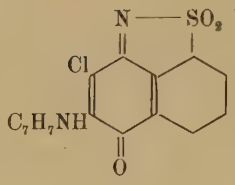
XVIII.

Bei der Reaktion zwischen dem Trichlordihydronaphtsultam und Anilin wird Wasserstoff frei, der reduzierend in den Reaktionsverlauf eingreift, und die Ausbeute an Dianilid resp. Ditoluidid auf 50 % herabdrückt. Es entsteht neben diesen Verbindungen noch ein mißfarbiges Nebenprodukt, das auf keine Weise gereinigt werden konnte.

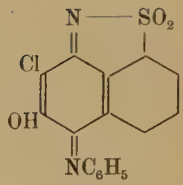
Durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf das Dianilid resp. Ditoluidid wird ein Molekül Anilin bezw. — Toluidin — abgespalten, und es kann kein Zweifel sein, daß es sich hierbei um den Rest NC_6H_5, resp. NC_7H_7 handelt, daß also diese Reaktion zu den Körpern XIX. und XX. führt.



XIX.



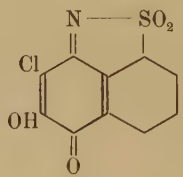
XX.



XXI.

Durch Alkali wird aus dem Dianilid oder Ditoluidid ebenfalls ein Molekül Anilin oder Toluidin abgespalten; während aber beim Anilid die Alkalilöslichkeit des neuen Produktes beweist, daß es sich hier um den Anilinrest in meta-Stellung zum Stickstoff handelt (XXI.) ist beim Toluidid das selbe Produkt entstanden, wie bei der Abspaltung mit Säure.

Eine glatte Abspaltung des zweiten Anilinrestes (resp. Toluidinrestes) und die Überführung in die Verbindung



XXII.

die man als 7·Chlor-6-oxynaphtsultamchinon bezeichnen kann, herzustellen, ist nicht gelungen. Zwar trat Abspaltung ein, doch ging die Reaktion unter Bildung eines mißfarbigen Körpers entschieden über die genannte Verbindung hinaus.

Das Trichlordihydronaphtsultam (XIII.) zeichnet sich dann noch dadurch aus, daß es in zwei verschiedenen Formen auftreten kann, die beide ein eigenartiges optisches Verhalten zeigen. Wird es durch erschöpfendes Chlorieren in Chloroformlösung erhalten, so liegt es als ein in Chloroform und den meisten übrigen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliches gelbes Produkt vor. Dem Sonnenlicht ausgesetzt färbt es

sich grün. Aus Benzol läßt es sich leicht umkristallisieren; in mäßig erwärmten Eisessig löst es sich mit gelber Farbe auf; erhitzt man diese Lösung in der freien Flamme, so wird sie sofort farblos, und es fällt die weiße Form des Trichlordihydronaphtsultams aus, die sich im Sonnenlicht blauviolett färbt. Diese stabile weiße Form hat den Schmelzpunkt 252°. Die gelbe Form zeigt im Schmelzpunktsröhrchen ein eigenartiges Verhalten. Langsam erwärmt beginnt sie bei ca. 195° dunkel zu werden und schmilzt bei ca. 242°. Bringt man sie dagegen in ein schon auf 195° erwärmtes Bad, so schmilzt sie momentan, um sofort wieder zu erstarren. Dieses erstarrte Produkt schmilzt nun bei raschem Erwärmen bei 252°. Der Übergang der gelben in die weiße Form ist also auch hier eingetreten.

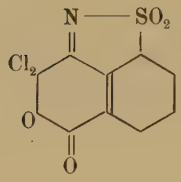
Bezüglich der Färbung im Sonnenlicht zeigt sich weiterhin die interessante Erscheinung, daß diese Färbung reversibel ist. Das grün gewordene Produkt wird im dunkeln nach einiger Zeit wieder gelb, das violett gewordene wieder weiß.

Auf Wasserbadtemperatur erwärmt, bleibt die Färbung selbst im hellen Sonnenlicht aus. Durch Belichtung schon gefärbte Substanz verliert beim Erwärmen auf dem Wasserbad die Farbe wieder.

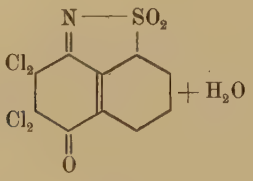
Bemerkenswert ist noch das Verhalten des Trichlordihydronaphtsultams gegen wässrig-alkoholische Natronlauge; man erhält einen alkalilöslichen chinonartigen Körper, über dessen Natur ich aber noch nicht ins Reine gekommen bin.

Interessant erschien noch die Einwirkung von Chlor auf die beiden oben erwähnten Anilide (XVII. und XIX.) des Trichlordihydronaphtsultams.

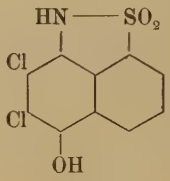
Ich erwartete aus beiden Verbindungen unter Abspaltung von Anilin die Bildung eines Ketochlorids, von dem aus ich durch Reduktion zum 7-Chlor-5-6-dioxynaphtsultam zu gelangen hoffte, um daraus durch Oxydation ein Orthochinon



herzustellen. Es entsteht auch ein Ketochlorid des Naphtsultams, doch spricht die Analyse dafür, daß eine weitergehende Einwirkung von Chlor eingetreten, und vielleicht die Verbindung XXIII entstanden ist, die sich durch Reduktion in ein 6-7-Dichlor-5-oxynaphtsultam umwandeln lassen muß. (Formel XXIV.).



XXIII.



XXIV.

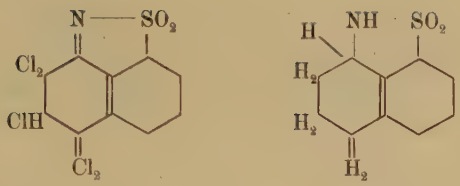
Bei der Oxydation sollte sie ein 6-7-Dichlornaphtsultamchinon geben. Mangel an Material hat leider eine eingehende Untersuchung verhindert. Es ist immerhin möglich, daß hier andere Verbindungen entstanden sind; jedenfalls gebe ich die obigen Formeln nur unter Vorbehalt.

Anilin spaltet sich bei der Einwirkung von Chlor auf die genannten Anilide nicht als solches ab, sondern Chlor wirkt auch darauf weiter ein. Es entsteht das Tetrachlorketochlorid des Phenols,[1]) das durch Reduktion in Trichlorphenol verwandelt wird.

Die Pentachlorverbindung muß, wie schon gesagt, durch Formel XIV. ausgedrückt werden, die ich hier wiederhole.

---

1) Zincke und Schaum B. 27. 537.



XXV.

Sie leitet sich von einem Tetrahydronaphtsultam (XXV.) ab, und kann als 5-Dichlor-6-chlor-7-dichlor-tetrahydronaphtsultam bezeichnet werden. Der Kürze wegen nenne ich sie Pentachlortetrahydronaphtsultam.

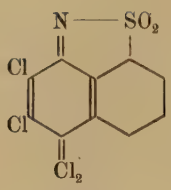
Die Pentachlorverbindung bildet sich beim erschöpfenden Chlorieren des Naphtsultams in Eisessig als Lösungsmittel, sowie beim Weiterchlorieren von Dichlornaphtsultam in Eisessig. Demnach scheint sie durch Addition von Chlor an das Dichlornaphtsultam entstanden zu sein; umgekehrt wird durch Reduktion mit Zinnchlorür glatt Dichlornaphtsultam (Formel XII.) zurückgebildet, was ohne weiteres verständlich ist.

Reduziert man aber mit Natriumdisulfit, so erhält man ein Trichlornaphtsultam (siehe unten!)

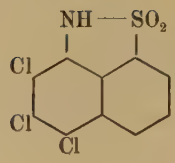
Bei der Einwirkung von Anilin und Toluidin entstehen Verbindungen, die identisch sind mit dem aus Trichlordihydronaphtsultam erhaltenen Dianilid und Ditoluidid (XVII und XVIII.) Die Reaktion ist allerdings keine glatte, und das Produkt ist häufig stark verunreinigt.

Mit Alkali erhält man ein mißfarbiges Produkt, das ich nicht untersucht habe.

Unter dem Einfluß von Pyridin und Chinolin spaltet das Pentachlorid ein Molekül Salzsäure ab und geht in ein Tetrachlordihydronaphtsultam über, dem Formel XXVI. zukommt:



XXVI.



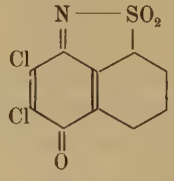
XXVII.

Auch mit Natriumacetat läßt sich die Abspaltung der Salzsäure erreichen.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür gibt das Tetrachlorid, welches als 5-Dichlor-6-7-dichlordihydronaphtsultam bezeichnet werden kann, ein Trichlornaphtsultam identisch mit dem aus dem Pentachlorid darstellbaren (siehe oben!); seine Konstitution kann nicht zweifelhaft sein, sie entspricht der Formel XXVII.

In Alkali ist es mit gelber Farbe löslich gibt aber keine Acetylverbindung. Durch Einwirkung von Chlor geht es wieder in das Tetrachlorid über.

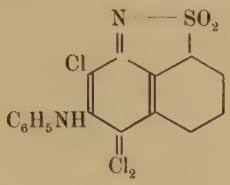
Die Oxydation dieses Trichlornaphtsultams mit Salpetersäure führt zu einem Chinon, das in gelben Nadeln prächtig kristallisiert. Es entspricht der Formel $C_{10}H_3O_3Cl_2NS$ (XXVIII.)



XXVIII.

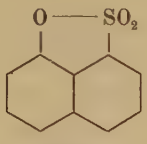
Dieses Chinon bildet mit Anilin ein dunkelviolettes Anilid, das identisch ist mit dem Anilid aus Trichlordihydronaphtsultam (XIX.) nach der Abspaltung von einem Molekül Anilin aus dem Dianilid (XVII.). Diese Übereinstimmung bildet einen Beweis für die Richtigkeit der Formel XXVIII.

Auch das Tetrachlordihydronaphtsultam reagiert mit Anilin, und zwar unter Bildung eines dunkelgelben Anilids, dem die Formel XXIX. zukommt.



XXIX.

Anschließend an die Untersuchungen über das Naphtsultam wurden auch mit dem Naphtsulton



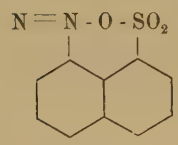
XXX.

dem inneren Anhydrid der 1·8 Naphtolsulfosäure einige Versuche angestellt.

Wenn auch die Bildung chinoïder Verbindungen, die in der Reihe des Naphtsultams zu interessanten Umsetzungen führte, hier unter Bestehenbleiben der Bindung O—S unmöglich ist, so ist doch das Verhalten des Sultons und seiner Derivate — besonders im Hinblick auf Analogien mit entsprechenden Sultamverbindungen interessant.

Bis jetzt liegen sehr wenig Mitteilungen über Sulton-Derivate vor. Das Sulton selbst ist zuerst von Mensching[1]) erhalten, und von Schultz[2]) beschrieben worden. Von diesen Autoren wurde es aus dem Diazoanhydrid der 1·8 Naphtylaminsulfosäure

1) B. 20. 3162.
2) B. 20. 3162.



XXXI.

durch Verkochen mit Wasser oder Alkohol erhalten. Es diente ihnen, sowie Erdmann[1]) der es eingehender bearbeitet hat, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Alkalisalzen der 1·8 Naphtolsulfosäure, resp. dieser selbst, da sich der Ring unter dem Einfluß von Alkali glatt spalten läßt.

Erdmann hebt von der freien 1·8 Naphtolsulfosäure als ganz besondere Eigenschaft ihre große Beständigkeit gegen wasserentziehende Mittel hervor, die es unmöglich mache, direkt von der Säure aus zum Sulton zu gelangen.

Das ist ein Irrtum, denn ganz analog der Darstellung des Naphtsultams entsteht das Naphtsulton beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 1·8 Naphtolsulfosäure während drei Stunden mit Phosphoroxychlorid.

Die Festigkeit des Ringschlusses zwischen Sauerstoff und Schwefel im Naphtsulton ist bedeutend geringer, als die zwischen Stickstoff und Schwefel im Naphtsultam. Denn während das letztere selbst durch stundenlanges hohes Erhitzen mit alkoholischer 33 % Kalilauge im Einschlußrohr nicht angegriffen wird[2]) erhält man aus dem Naphtsulton bereits durch Kochen mit verdünnten Alkalien die Alkalisalze der 1·8 Naphtolsulfosäure.

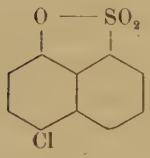
Wie das Sulton selbst, so ist auch sein einziges bisher beschriebenes Derivat, ein Monochlorsulton bedeutend einfacher herzustellen, als Erdmann es beschreibt. Dieser stellt es nämlich ebenfalls aus dem Diazoanhydrid der 1·8 Naphtylaminosulfosäure her, und zwar durch Be-

1) A. 247. 331 ff.

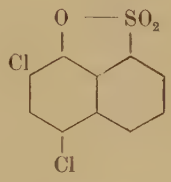
2) Dannerth (loc. cit.) erreicht eine Aufspaltung des Sultams erst durch die Alkalischmelze.

handlung desselben mit Phosphorpentachlorid. Zur Identifizierung des auf anderem Wege erhaltenen Monochlorsultons (XXXII.) wurde es auch auf diese Weise hergestellt.

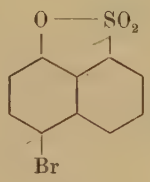
Es erwies sich als identisch mit dem Chlorierungsprodukt des Naphtsultons mit berechneter Menge Chlor (1 Molekül Chlor auf 1 Molekül Sulton).[1])



XXXII.



XXXIII.



XXXIV.

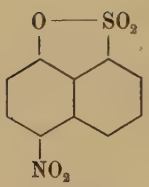
Bei der Chlorierung im Überschuß erhält man noch ein zweites Chlorprodukt, nämlich Dichlornaphtsulton (XXXIII). Brom führt unter allen Bedingungen zu Monobromnaphtsulton (XXXIV).

Beim Naphtsultam entstand bei der erschöpfenden Chlorierung je nach den Versuchsbedingungen eine Tri- oder Penta-Chlorverbindung. Beim Bromieren dagegen entstand stets Dibromnaphtsultam.

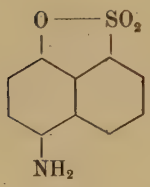
Sowohl das Bromsulton, als auch die beiden Chlorsultone werden durch Aufkochen mit Alkali zu den entsprechenden freien Säuren — Bromnaphtolsulfosäure und Mono- resp. Dichlor-Naphtolsulfosäure zersetzt. Auch das noch zu erwähnende Mononitronaphtsulton (XXXV.) wird durch Alkali zur Mononitronaphtolsulfosäure aufgespalten.

---

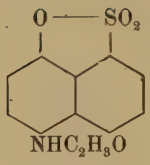
1) Hier mag nochmals darauf hingewiesen sein, daß eine Monochlorverbindung des Naphtsultams nicht existiert.



XXXV.



XXXVI.



XXXVII.

Dieses Mononitrosulton entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (1,4) auf Sulton. Eine Dinitro-Verbindung, wie sie Dannerth beim Naphtsultam durch Eintragen in rauchende Salpetersäure erhalten hat, war von Naphtsulton nicht herzustellen. Es entstand bei diesem Versuch ebenfalls Mononitronaphtsulton.

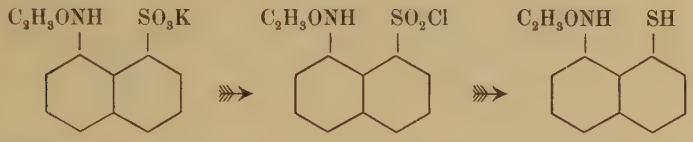
Durch Reduktion mit Zinnchlorür wird das Mononitrosulton leicht in Monoaminosulton (XXXVI.) übergeführt, das mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung (XXXVII.) liefert.

Diazotierungsversuche mit dem Monoamidosulton haben zu keinerlei bemerkenswerten Resultaten geführt.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von 1 Naphtylamin-8-merkaptan.

Wie im Allgemeinen Teil ausgeführt wurde, wurde gemäß den Formeln



versucht über die Acetylverbindung der 1·8 Naphtylaminsulfosäure und das Sulfochlorid zum Merkaptan zu gelangen.

Die Acetylverbindung wird aus dem Kaliumsalz der 1·8 Naphtylaminsulfosäure nach dem von Zincke und Joh. Müller[1]) angegebenen Verfahren auf die folgende Weise gewonnen.

50 g Kaliumsalz werden in einer Porzellanschale mit 25 ccm Wasser zu einem Brei angerührt, zu dem die doppelte berechnete Menge (40 g) Essigsäureanhydrid zugegeben wird. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die beim Anrühren mit viel 96 % Alkohol vollkommen kristallin wird. Aus dem Alkohol kann nach dem Absaugen durch Eindampfen eine weitere Menge erhalten werden.

1) B. 46. 777.

Die Gesamtausbeute beträgt etwa 85 % der Theorie. Die Acetylverbindung ist spielend leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Zur Analyse wurde sie zweimal so gereinigt, daß 10 g ihrer wässrigen Lösung mit 2 ccm $^1/_1$ n. Bleiacetatlösung und dann mit 2 ccm $^1/_1$ n. Kaliumsulfidlösung versetzt wurden, und sodann von ausgeschiedenem Bleisulfid, das etwaige Verunreinigungen mit zu Boden reißt, abfiltriert wurde. Nach dem Abdampfen des Wassers und Anrühren mit Alkohol liegt sie als ein fast weißes, etwas rosa gefärbtes Pulver vor. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt.

0,1430 g gaben 0,1152 g $BaSO_4$
0,4859 g gaben 0,1451 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3NSK$
Molgew. 287,29
S = 11,18
K = 13,68

Gefunden:
S = 11,07
K = 13,41.

Das Sulfochlorid wurde, wie im allgemeinen Teil bereits erwähnt, nur am Anfang der Untersuchungen erhalten, und zwar nach folgender Vorschrift:

25 g fein zerriebener Acetylverbindung wurden mit 18 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid in einer Reibschale innig vermengt und mit 13,5 g Phosphoroxychlorid übergossen. Unter Erwärmen trat lebhafte Reaktion ein. Es blieb schließlich ein dickflüssiger Brei zurück. Nach etwa einstündiger Einwirkung wurden die Phosphorchloride durch kleine Eisstückchen zersetzt. Das erst verschmierte, etwas bläulich aussehende Sulfochlorid wurde nach kurzem Umrühren in Wasser bald kristallin.

Das Sulfochlorid ist in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. Zur Analyse wurde es aus heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die in kleinen harten Tafeln abgeschiedenen Kristalle sind ganz farblos und haben den Schmelzpunkt 183°.

0,2108 g gaben 0,1870 g $BaSO_4$ und 0,1104 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NSCl$

Molgew. 267,59	Gefunden:
S = 11,98	S = 12,18
Cl = 13,10	Cl = 12,95.

Durch das Anilid wurde das Sulfochlorid kontrolliert. Beim Anrühren und gelinden Erwärmen des Sulfochlorids mit Anilin ging das erstere völlig in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich das gebildete Anilid ölig ab, erstarrte aber rasch zu einem Kristallbrei.

Aus verdünntem Methylalkohol kristallisierte es in schön glänzenden farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 189°. In Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol ist es ziemlich leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Aether.

0,1492 g gaben 0,1012 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_3S$

Molgew. 340,20	Gefunden:
S = 9,42	S = 9,31.

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte die Substanz nicht aus. Es konnte nicht vorhergesehn werden, daß das Sulfochlorid nicht mehr darzustellen sein würde.

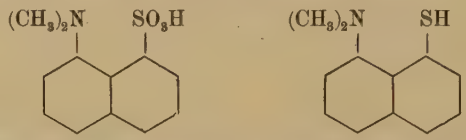
Zur Reduktion wurden von neuem größere Mengen des Sulfochlorids dargestellt, und diese ohne nähere Prüfung verarbeitet.

In einem Stutzen wurden 19 g Zinkstaub in 80 ccm Alkohol eingetragen und unter ständigem Umrühren nach und nach 16 g des vermeintlichen Sulfochlorids zugegeben. Allmählich wurden 64 ccm conc. Salzsäure einlaufen gelassen, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen durfte. Ein kurz ausfallendes weißes Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden. Nach ca. 1 Stunde wurde der Inhalt des Stutzens in einen Kolben umgefüllt und die Reaktion auf dem Wasserbade unter Zusatz von noch etwas Zinkstaub und Salzsäure zu Ende geführt.

Das nach Zusatz von Wasser aus der klaren Lösung ausfallende weiße Produkt war in Alkali mit gelber Farbe klar löslich. Aus Benzol, noch besser aber aus heißem Wasser ließ es sich umkristallisieren. Es war ein schneeweißer Körper vom Schmelzpunkt 178°. Mehrere übereinstimmende Analysen erbrachten den Beweis, daß nicht das 1·Naphtylamino-8-merkaptan, resp. seine Acetylverbindung, sondern daß das 1·8 Naphtsultam vorlag.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß hier kein Sulfochlorid entstanden war, und daß es nur einem Zufall zu danken ist, daß ich dieses bei den ersten Versuchen erhielt.

Auf diesem Wege war das Ziel also nicht zu erreichen. Es wurde nun versucht, das 1·8 Dimethylaminonaphtylmerkaptan darzustellen und zu diesem Zweck wurde die 1·8 Dimethylaminosulfosäure hergestellt.



Diese Herstellung gelingt in sehr guter Ausbeute mit Dimethylsulfat.

20 g Kaliumsalz der 1·8 Naphtylaminsulfosäure werden in 300 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung mit 30 g Dimethylsulfat und 20 g Pottasche versetzt. Unter starkem Erwärmen, dem durch Wasserkühlung entgegengewirkt wird, tritt Reaktion ein. Durch evtl. Zusatz von Pottasche wird die Lösung dauernd alkalisch gehalten und schließlich mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

Nach etwa 24stündigem Stehen hat sich ein flockiger weißer Niederschlag ausgeschieden, der sich in heißem Wasser löst und sich beim Erkalten in derben spießigen Kristallen wieder ausscheidet.

Mit Natronlauge entsteht ein sehr wasserlösliches weißes Natriumsalz, mit Pottasche ein ebenso lösliches gelbliches Kaliumsalz.

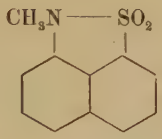
Der Schmelzpunkt der freien Säure ist 239°.

0,1277 g gaben 0,1176 g $BaSO_4$.
0,1590 g gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
0,2039 g gaben bei 18° und 740 mm 9,6 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3SN$ = 251,17 Molgew.

	Gefunden:
S = 12,76	S = 12,64
C = 57,33	C = 57,10
H = 5,21	H = 4,98
N = 5,58	N = 5,38.

Phosphoroxychlorid wirkt wohl auf die 1·8 Dimethylaminonaphtylsulfosäure ein, führt aber nicht zu dem erwarteten Sulfochlorid, sondern durch den im allgemeinen Teil bereits erwähnten Ringschluß zum Methyl-Naphtsultam,



wie angenommen werden muß unter Abspaltung von Methylchlorid.

5 g Dimethylaminosulfosäure werden mit 6 g Phosphoroxychlorid im Ölbad erhitzt. Bei 130° tritt Reaktion ein, die nach ca. 30 Minuten beendet ist. Nach dem Erkalten zersetzt man das Phosphoroxychlorid mit Eis. Das zunächst verschmierte Produkt wird nach Anrühren mit Wasser bald fest. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aether, schwerer in Aethyl- und Methyl-Alkohol und Eisessig, noch schwerer in Benzol und Benzin. Aus Benzol umkristallisiert hat es den Schmelzpunkt 124° und ist noch etwas gelb gefärbt. Aus verdünntem Methylalkohol, mit etwas Tierkohle gekocht, kristallisiert es in schneeweißen feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 125° aus.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem auf andere Weise hergestellten Methyl-Naphtsultan (s. u.) ist 125°.

Eine weitere Eigenschaft identifiziert es ebenfalls: es gibt mit conc. Schwefelsäure eine violette Lösung, die an der Luft grün, beim Erwärmen blau wird.

In Anilin ist es löslich und wird unverändert wieder ausgefällt. In kaltem Alkali ist es es unlöslich.

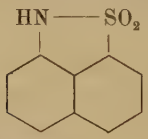
0,1434 g gaben 0,1583 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2NS$	
Mol. Gew. 219,16	Gefunden:
S = 14,97	S = 15,15.

Wie in der Einleitung schon gesagt, hatten auch verschiedene andere Versuche, zu hierher gehörigem Merkaptan zu gelangen, keinen Erfolg. Weder aus dem Diazoanhydrid der 1 · 8 Naphtylaminosulfosäure, noch aus der Diazosulfosäure konnte das Disulfid hergestellt werden. Auch Versuche, Chlorkohlensäureester herzustellen waren durchaus erfolglos.

II. Naphtsultam und Derivate.

Naphtsultam.



Wie bereits im allgemeinen Teil angegeben wurde, wurde diese Verbindung, die das Ausgangsprodukt zu vielen Reaktionen war, nach Dannerths Angaben aus dem Kaliumsalz der 1 · 8 Naphtylaminosulfosäure durch dreistündiges Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° hergestellt. Zur Weiterverarbeitung wurde es auf folgende Weise gereinigt: In warmem Wasser suspendiert — es ist darin schwer löslich — wurde es durch Zugabe von 10 % Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde mit Tierkohle geschüttelt und in einen Stutzen mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser hineinfiltriert. Die Ausbeute betrug 77,5 % der Theorie.

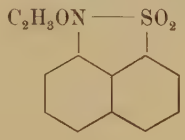
Zur Analyse wurde es aus sehr viel heißem Wasser umkristallisiert.

Im Gegensatz zum Methylnaphtsultam (s. u.), das sich durch Einschluß mit 33 % Kalilauge und Erhitzen auf 100° zur 1·8 Methylnaphtylaminosulfosäure aufspalten läßt, gelingt auf diese Weise eine Sprengung des Ringschlusses zwischen NH und SO_2 nicht.

0,1443 g gaben 0,1651 g $BaSO_4$.
0,1418 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.
0,1502 g gaben bei 17° und 740 mm 9,11 ccm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2NS$	
Molgew. 205,13	Gefunden:
S = 15,63	S = 15,71
C = 58,50	C = 58,43
H = 3,44	H = 3,51
N = 6,84	N = 6,95.

Acetylverbindung des Naphtsultams.



2 g Naphtsultam werden mit 2 g Natriumacetat in 8 ccm Essigsäureanhydrid in Lösung gebracht und eine Stunde lang am Steigrohr in lebhaftem Sieden gehalten. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung in großen, silberglänzenden Schuppen aus. Ein Rest kann noch mit Wasser ausgefällt werden. Aus Eisessig kristallisiert die Verbindung in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 192° aus.

Im allgemeinen Teil ist auf die eigenartige Tatsache näher eingegangen worden, daß Dannerth bei der Behandlung des Naphtsultams mit Essigsäureanhydrid nicht eine Acetylverbindung, sondern ein Isonaphtsultam erhalten haben will. Die Gründe, die gegen diese Auffassung sprechen, sind an jener Stelle ebenfalls eingehend behandelt worden.

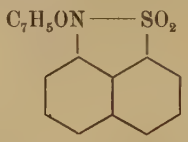
Die Acetylverbindung ist schwer löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in kaltem Eisessig. In kaltem Alkali ist sie unlöslich; in der Hitze spaltet Alkali die Acetylgruppe ab unter Bildung von Naphtsultam, das sich darin in gelber Farbe löst.

Auch durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhält man aus der Acetylverbindung Naphtsultam zurück.

0,1732 g gaben 0,1648 g $BaSO_4$.
0,3103 g gaben 0,6635 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.
0,3519 g gaben bei 12° und 768 mm 16,7 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_9O_3NS$	
Molgew. 247,15	Gefunden:
S = 12,97	S = 13,06
C = 58,26	C = 58,30
H = 3,66	H = 3,57
N = 5,67	N = 5,74.

Benzoylverbindung des Naphtsultams.

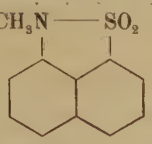


3 g Naphtsultam werden mit 4,5 g Benzoësäureanhydrid ca. eine Stunde lang im Wasserbad zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wird die dickflüssige Schmelze mit Wasser versetzt. Zunächst scheidet sich die Benzoylverbindung ölig ab, wird aber allmählich fest. Aus Aethyl- noch besser aus Methylalkohol kristallisiert sie in farblosen sehr feinen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° aus. Sie ist löslich in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkali.

0,1205 g gaben 0,0904 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_3NS$	
Molgew. 309,15	Gefunden:
S = 10,37	S = 10,30.

Methylverbindung des Naphtsultams.



Diese Verbindung stellt Dannerth mit Natriummethylat und Jodmethyl her. Einfacher ist die Darstellung mit Dimethylsulfat. Man behandelt eine stark alkalische Lösung des Naphtsultams mit der $1^1/_2$ bis 2 fachen Menge des berechneten Dimethylsulfats, indem man sie von Zeit zu Zeit kräftig durchschüttelt und 24 Stunden stehen läßt. Es hat sich dann ein weißer Körper abgeschieden, der aus verdünntem Methylalkohol in langen, feinen verfilzten Nadeln auskristallisiert. Diese haben scharf den von Dannerth angegebenen Schmelzpunkt 125°.

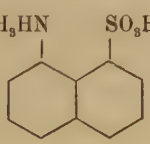
In conc. Schwefelsäure löst sich das Methylnaphtsultam mit violetter Farbe. Diese Lösung wird an der Luft grün, beim Erwärmen blau.

Über die Bildung des Methylnaphtsultams aus 1·8 Dimethylaminosulfosäure mit Phosphoroxychlorid vergleiche oben.

0,1297 g gaben 0,1422 g $BaSO_4$.
0,2041 g gaben 0,4513 g CO_2 (Verbrennung auf nassem Wege).
0,2590 g gaben bei 17° und 750 mm 14,05 ccm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2NS$	
Molgew. 219,16	Gefunden:
S = 14,97	S = 15,06
C = 60,23	C = 60,31
N = 6,40	N = 6,30.

1·8 Methylnaphtylaminsulfosäure.



Auch dieser Körper ist bereits von Dannerth beschrieben worden, der ihn durch eine Kalischmelze aus Methylnaphtsultam herstellt.

Eine Aufspaltung des Ringschlusses mit alkoholischer Salzsäure herbeizuführen, ist nicht gelungen.

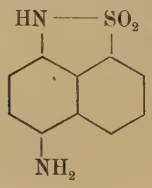
Die Sprengung des Ringes mit Alkali wurde von mir auf folgendem Wege erreicht: 2 g Methylnaphtsultam wurden mit 10 ccm Alkohol und 6 ccm 33 % Kalilauge im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es kristallisieren 2 g eines weißen Körpers aus, der sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt; auf Zusatz von Salzsäure schied sich die freie Säure ab.

Kleine rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 287°.

0,1451 g gaben 0,1424 g $BaSO_4$.
0,1570 g gaben 0,3206 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.
0,1599 g gaben bei 15° und 753 mm 8,2 ccm N.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3NS$	
Molgew. 237,18	Gefunden:
S = 13,52	S = 13,48
C = 55,65	C = 55,69
H = 4,67	H = 4,55
N = 5,92	N = 6,02.

Monoamidonaphtsultam.



Das Monoamidonaphtsultam wird hergestellt aus dem Mononitronaphtsultam, das nach Dannerths Angabe durch Eintragen von Naphtsultam in ein Gemisch von Salpetersäure (1,4) und Wasser zu gleichen Raumteilen hergestellt wird. Dieses hat den Schmelzpunkt 256°.

Das Nitronaphtsultam wird in Eisessig suspendiert und mit Zinnchlorür im Überschuß bis zur völlig klaren Lösung gekocht. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Salzsäure das salzsaure Salz des Amidonaphtsultams in weißen verfilzten Nadeln aus. Reibt man das salzsaure Salz mit Wasser an, so wird es zur freien Amino-Verbindung hydrolisiert, die intensiv gelb gefärbt ist.

Als Naphtsultam-Derivat ist sie in Alkali mit gelber Farbe klar löslich, ebenso in Anilin, kommt aber beim Ansäuern unverändert heraus. Mit Essigsäureanhydrid bildet sie eine Acetylverbindung (s. u.).

In Aether, Chloroform, Benzol und Benzin ist das Aminonaphtsultam unlöslich, schwer löslich in Eisessig, leichter in Aethyl- und Methylalkohol.

Zur Analyse wurde es aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Kleine gelbe Schuppen vom Schmelzpunkt 194° unter Zersetzung. Bei 185° tritt Dunkelfärbung ein.

0,1402 g gaben 0,1496 g $BaSO_4$.

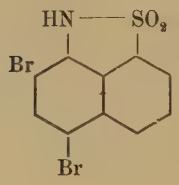
Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2S$	
Molgew. 220,14	Gefunden:
S = 14,56	S = 14,65.

Acetylverbindung. Das Monoamidonaphtsultam wird mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat zur klaren Lösung aufgekocht. Beim Versetzen der erkalteten Lösung mit Wasser scheidet sich die Acetylverbindung ölig ab, wird aber rasch kristallin. Umkristallisiert wird sie aus Eisessig. Sehr kleine, farblose, weiche Kristalle vom Schmelzpunkt 278°. Bei 260° tritt Dunkelfärbung ein. Sie ist unlöslich in Chloroform, Aether, Benzol und Benzin, fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

0,1273 g gaben 0,0863 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3N_2S$	
Molgew. 262,15	Gefunden:
S = 12,23	S = 12,49.

Dibromnaphtsultam.



Die schon von Dannerth beschriebene Dibrom-Verbindung des Naphtsultams wird auf folgende Weise hergestellt:

1 g Naphtsultam wird in 10 ccm Eisessig gelöst und die Lösung tropfenweise mit 1 g Brom versetzt. Nach ca. 5 Stunden filtriert man das etwas gelb gefärbte Reaktionsprodukt ab und wäscht mit wenig Eisessig nach. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig hat das Dibromnaphtsultam den Schmelzpunkt 243°.

In heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether ist es fast unlöslich. Mit Anilin reagiert es nicht, mit Natronlauge bildet es glänzende gelbe Schuppen eines Natriumsalzes.

0,2232 g gaben 0,2321 g AgBr und 0,1427 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_5O_2Br_2NS$	
Molgew. 363,05	Gefunden:
Br = 44,05	Br = 44,27
S = 8,83	S = 8,78.

Eine Einwirkung von Chlor auf das Dibrom-naphtsultam findet in Eisessiglösung statt, und zwar entsteht unter Chloraddition ein Körper mit chinoïdem Charakter, der eine rotbraune Anilinverbindung bildet. Derartige chinoïde Verbindungen werden beim Tri- und Pentachlornaphtsultam eingehend behandelt werden.

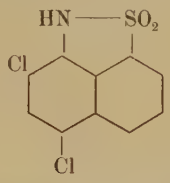
In Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wirkt Chlor überhaupt nicht auf Dibromnaphtsultam ein.

Einwirkung von Chlor auf Naphtsultam.

Je nach der Art des Chlorierens entstehen drei verschiedene chlorhaltige Verbindungen des Naphtsultams, und zwar ein Di-, Tri- und Pentachlornaphtsultam.

Die Darstellung einer Monochlorverbindung ist nicht gelungen. Bei dem Versuch mit berechneter Menge zu chlorieren, resultierte sowohl in Chloroform, als auch in Eisessig als Lösungsmittel neben der Dichlorverbindung unverändertes Naphtsultam.

5-7-Dichlornaphtsultam.



2 g Naphtsultam werden in Eisessig als Lösungsmittel mit der Menge Chlor chloriert, die mit Hilfe von 1,3 g Kaliumpermanganat aus ca. 10 ccm conc. Salzsäure erhalten werden. (2 Moleküle Chlor auf 1 Molekül Naphtsultam.) Nach längerem Stehn hat sich fast alles Dichlornaphtsultam ausgeschieden. Es kristallisiert aus Eisessig in Form von glitzernden farblosen Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 195° besitzen.

Die selbe Verbindung erhält man, wenn man an Stelle von Eisessig Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

Das Dichlornaphtsultam ist löslich in Alkali und Anilin, woraus es beim Ansäuern unverändert ausfällt. In heißem Alkohol und Eisessig ist es löslich, in den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,1617 g gaben 0,1346 g $BaSO_4$ und 0,1701 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2O_2NS$	
Molgew. 274,03	Gefunden:
S = 11,69	S = 11,43
Cl = 25,86	Cl = 26,01.

Läßt man auf das Dichlornaphtsultam Chlor weiter einwirken, so erhält man in Chloroform Trichlordihydronaphtsultam, in Eisessig Pentachlortetrahydronaphtsultam. (S. u.). Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure geht es in ein Chlornaphtsultamchinon über.

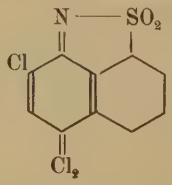
Eine Acetylverbindung entsteht entweder durch Chlorieren der Acetylverbindung des Naphtsultams, oder durch Acetylieren des Dichlornaphtsultams in bekannter Weise bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure.

1 g Acetylverbindung des Naphtsultams wird in ca. 5 ccm Eisessig suspendiert und erschöpfend chloriert. Während der Chlorierung geht alles in Lösung, aus der bei etwa 12stündigem Stehn ein weißer Körper auskristallisiert, den man durch Umkristallisieren aus viel Eisessig analysenrein erhält. Er hat den Schmelzpunkt 170°. In Alkali ist er unlöslich; löslich in viel heißem Eisessig und sehr viel heißem Alkohol. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dichlornaphtsultam bei Gegenwart von Schwefelsäure.

0,1664 g gaben 0,1209 g $BaSO_4$ und 0,1519 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_7O_3Cl_2NS$	
Molgew. 316,05	Gefunden:
S = 10,14	S = 9,98
Cl = 22,43	Cl = 22,57.

5 Dichlor-7-chlor-dihydronaphtsultam.
(Trichlordihydronaphtsultam).



Die Trichlorverbindung des Dihydronaphtsultams kann entweder durch Weitereinwirkung von Chlor auf Dichlornaphtsultam in Chloroform als Lösungsmittel hergestellt werden,

oder durch Chlorieren des Naphtsultams in Chloroformlösung mit berechneter Menge Chlor, oder, da ein Überschuß von Chlor nicht schadet, durch erschöpfende Chlorierung des Naphtsultams in Chloroform.

Da alle drei Darstellungsarten zunächst — nach dem Abdunsten des Lösungsmittels — zu verschmierten, durch Nebenprodukte schwarz gefärbten Verbindungen führten, wurde zur Darstellung größerer Mengen von Trichlornaphtsultam als bequemste Methode die der erschöpfenden Chlorierung in Chloroform angewandt.

Wie im allgemeinen Teil ausgeführt worden ist, existiert das Trichlordihydronaphtsultam in einer gelben und einer weißen Form.

Die gelbe Form wird auf folgende Weise dargestellt.

5 g Naphtsultam werden in 50 ccm Chloroform verteilt und in diese Lösung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach ca. 12 stündigem Stehen unter Verschluß wird die klare dunkle Lösung in eine Schale gegeben und das Chloroform abgedunstet. Nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte Masse zurück. Durch mehrmaliges Anrühren mit Chloroform und Wiederverdunstenlassen wird dieselbe allmählich in eine feste braune Kruste verwandelt. In Chloroform, auch Eisessig, Benzol, Alkohol, ist dieses Produkt leicht löslich; es wird mehrmals aus Chloroform oder Benzol umkristallisiert. Aus jenem kommt es in Form kleiner gelber Nadeln, aus diesem in harten gelben Tafeln heraus.

Pulverisiert färbt es sich im hellen Sonnenlicht durch die ganze Masse grün. Die grüne Farbe geht im dunkeln nach einigen Stunden wieder völlig zurück, um bei neuer Belichtung wiederzukommen. Sie verschwindet ebenfalls, wenn man das grüne Pulver auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Setzt man das gelbe Pulver auf dem Wasserbad dem Sonnenlicht aus, so färbt es sich nicht grün.

Im Schmelzpunktsröhrchen wird es bei 195° dunkel und schmilzt bei 242°. In ein Bad von ca. 195° gebracht, schmilzt es momentan, um gleich wieder zu erstarren. Das erstarrte Produkt — die andere Form des Trichlordihydronaphtsultams — schmilzt bei 252° unter Zersetzung.

In mäßig warmen Eisessig löst es sich mit gelber Farbe auf; erhitzt man diese Lösung in der freien Flamme, so wird sie sofort farblos, und es fällt die weiße Form des Trichlordihydronaphtsultams aus, die sich im Sonnenlicht blauviolett färbt.

Das chemische Verhalten ist genau dasselbe, wie das der weißen Form. (Siehe dort!)

0,1472 g gaben 0,1117 g $BaSO_4$ und 0,2041 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_4O_2Cl_3NS$	
Molgew. 308,48	Gefunden:
S = 10,39	S = 10,42
Cl = 34,48	Cl = 34,28.

Die weiße Form wird auf folgende Weise hergestellt:

Die Chlorierung wird wie im vorigen Versuch beschrieben, durchgeführt. Das nach dem Abdunsten des Chloroforms zurückgebliebene Produkt wird direkt in Eisessig gebracht und aufgekocht. Nach dem Erkalten ist das Trichlordihydronaphtsultam als ein noch etwas grau gefärbtes kristallines Pulver aus der dunkeln Eisessiglösung ausgefallen. Es wird abfiltriert, gut mit Eisessig ausgewaschen, und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Schließlich liegt es in kleinen Blättchen oder flachen Nadeln vor, die sich im hellen Sonnenlicht sehr rasch violett bis dunkelblau färben. Im Dunkeln geht auch diese Färbung zurück, ebenso beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Vor der Belichtung auf 100° erwärmt, findet überhaupt keine Blaufärbung statt. Der Schmelzpunkt ist bei raschem Erhitzen 252° unter lebhafter Zersetzung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

0,1201 g gaben 0,0921 g $BaSO_4$ und 0,1665 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_4O_2Cl_3NS$

Molgew. = 308,48	Gefunden:
S = 10,39	S = 10,53
Cl = 34,48	Cl = 34,28.

Das chemische Verhalten beider Formen ist genau das gleiche. Mit Zinnchlorür und mit Natriumbisulfit läßt sich das Trichlordihydronaphtsultam leicht und quantitativ zum 5-7-Dichlornaphtsultam reduzieren.

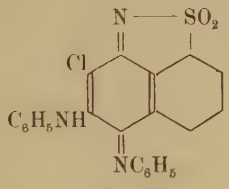
Durch Behandlung mit Alkali wird das 5 Dichlor-7-chlordihydronaphtsultam in einen chinonartigen Körper verwandelt, dessen Untersuchung noch aussteht.

Mit Anilin bildet es ein glänzend rot gefärbtes Dianilid, mit p-Toluidin ein Ditoluidid.

Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf Trichlordihydronaphtsultam.

Mit Anilin und p-Toluidin geht das Trichlordihydronaphtsultam prächtig gefärbte Verbindungen ein, die ihrem ganzen Verhalten nach die chinoïde Konstitution beweisen und auch in entsprechenden Verbindungen des Naphtochinons Analoga besitzen.

Dianilid aus Trichlordihydronaphtsultam.



Zur Darstellung werden 5 g Trichlordihydronaphtsultam in etwa 30 ccm Alkohol suspendiert und 7,5 ccm Anilin zugegeben. Im Wasserbad wird das Gemisch so lange erwärmt, bis beim Umrühren mit einem Glasstab kein unverändertes weißes Trichlordihydronaphtsultam mehr festzustellen ist. Das Anilinprodukt scheidet sich als schön hellroter goldig

schimmernder Körper aus, und wird heiß abfiltriert. Mit Alkohol wird so lange nachgewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos durchs Filter läuft, um jeden Rest eines alkohollöslichen Nebenproduktes zu entfernen. Die Ausbeute aus 5 g beträgt höchstens 2,5 g.

Das Dianilid läßt sich aus Eisessig in kleinen glänzenden Nädelchen umkristallisieren. Es schmilzt bei 215° unter Zersetzung. In Alkohol ist es völlig unlöslich; löslich ist es in heißem Eisessig und leicht in Chloroform.

In Alkali löst es sich auf Zusatz von Alkohol auf; unter Abspaltung eines Anilinrestes entsteht beim Erwärmen ein amorphes Monoanilid. (S. u.) Von alkoholischer Schwefelsäure wird ein anderer Anilinrest abgespalten, und man erhält ein Derivat des 7-Chlornaphtsultamchinons. (S. u.).

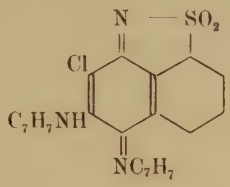
0,1243 g gaben 0,0703 g $BaSO_4$ und 0,0413 g AgCl.
0,1371 g gaben bei 12° und 752 mm 11,8 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_3O_2ClS$

Molgew. 419,65	Gefunden:
S = 7,64	S = 7,77
Cl = 8,43	Cl = 8,22
N = 10,02	N = 10,20.

Das schon erwähnte alkohollösliche Nebenprodukt, dessen Bildung bereits im allgemeinen Teil behandelt wurde, hat sehr schlechte Eigenschaften. Aus der alkoholischen Lösung läßt es sich durch verdünnte Salzsäure als ein brauner flockiger Niederschlag ausfällen, der in allen Lösungsmitteln so leicht löslich ist, daß an Umkristallisieren nicht zu denken ist. Einigermaßen reinigen läßt er sich durch Auflösen in Alkali und erneutes Ausfällen mit Salzsäure, doch ergab die Analyse eines zweimal so gereinigten Produktes keine brauchbaren Werte. Eine Reduktion in der alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür führte zu einem flockigen gelben Produkt, das ebenfalls nicht gereinigt werden konnte. Durch Abdunsten des Alkohols erhält man das Nebenprodukt als einen völlig verharzten dunklen Körper von sehr schlechten Eigenschaften.

Ditoluidid aus Trichlordihydronaphtsultam.



2 g Trichlordihydronaphtsultam werden in 5 ccm Alkohol suspendiert und zu diesem Gemenge wird eine Lösung von 4 g p-Toluidin in 20 ccm Alkohol hinzugegeben. Sodann wird im Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Trichlordihydrosultam zersetzt worden ist. Der dunkelrote goldglänzende Körper wird heiß abfiltriert und mit Alkohol gut ausgewaschen.

Die Ausbeute ist auch hier nur wieder 1 g aus 2 g. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Salzsäure ebenfalls ein Nebenprodukt ausfällen, das die selben schlechten Eigenschaften besitzt, wie das beim Dianilid beschriebene.

Das Ditoluidid läßt sich aus Eisessig gut umkristallisieren. Es bildet kleine goldig flimmernde Nädelchen ohne Schmelzpunkt. In Benzol und Benzin, sowie in Alkohol ist das Ditoluidid unlöslich; löslich ist es in heißem Eisessig, spielend leicht in Chloroform, etwas schwerer in Aether.

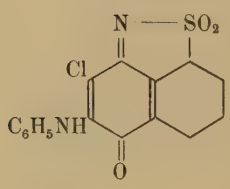
Alkoholisches Alkali und alkoholische Schwefelsäure spaltet einen Toluidinrest ab, und zwar im Gegensatz zum Dianilid — hier in beiden Fällen denselben Toluidinrest. Es entsteht dabei die Monotoluidinverbindung des 7-Chlornaphtsultamchinons. (S. u.)

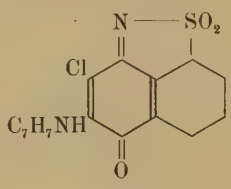
0,1640 g gaben 0,0866 g $BaSO_4$ und 0,0523 g AgCl.
0,1572 g gaben bei 15° und 750 mm 12,5 ccm N.

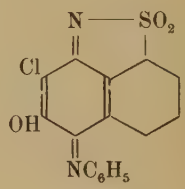
Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_3ClS$	
Molgew. 447,68	Gefunden:
S = 7,66	S = 7,25
Cl = 7,92	Cl = 7,88
N = 9,39	N = 9,30.

Verhalten des Dianilids und Ditoluidids gegen Säure und gegen Alkali.

Überführung in Derivate des 7-Chlornaphtsultamchinons.







Dianilid und Schwefelsäure.

1 g Dianilid wird mit einem Gemisch von 4 Teilen Alkohol und 1 Teil conc. Schwefelsäure erwärmt. Der rote Körper verschwindet allmählich, und es scheidet sich eine dunkelviolette goldig glänzende Verbindung in kleinen Nadeln aus. Diese Verbindung ist in Alkali unlöslich. Mit Anilin reagiert sie nicht. In Chloroform ist sie leicht, in Aether schwerer löslich, in Alkohol, Benzol und Benzin fast unlöslich. Aus Eisessig läßt sie sich umkristallisieren und schmilzt unter Zersetzung unscharf bei ca. 267°.

Auf Grund seiner Alkaliunlöslichkeit muß dem Körper die erste der drei Formeln zugeschrieben werden.

0,1329 g gaben 0,0927 g $BaSO_4$ und 0,0572 g AgCl.
0,1431 g gaben bei 19° und 746 mm 10,3 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_9O_3N_2ClS$	
Molgew. = 345,10	Gefunden:
S = 9,30	S = 9,58
Cl = 10,27	Cl = 10,65
N = 8,13	N = 8,26

Ditoluidid und Schwefelsäure.

Die Abspaltung des Toluidinrestes wird genau in derselben Weise durchgeführt, wie die des Anilinrestes im Dianilid. Es fällt sofort ein dunkelvioletter metallglänzender Körper

aus, der aus Eisessig in kleinen glänzenden Nadeln umzukristallisieren ist. Dieser besitzt keinen Schmelzpunkt.

In Alkali ist er unlöslich. Anilin wirkt nicht auf ihn ein. In Alkohol, Benzol und Benzin ist er fast unlöslich, sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aether.

0,1373 g gaben 0,0878 g $BaSO_4$ und 0,0536 g AgCl.
0,1457 g gaben bei 17° und 768 mm 9,7 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_3N_2ClS$	
Molgew. = 358,61	Gefunden:
S = 8,94	S = 8,78
Cl = 9,88	Cl = 9,65
N = 7,81	N = 7,91.

Dianilid und Natronlauge.

In kalter Natronlauge ist das Dianilid bei Gegenwart von etwas Alkohol mit dunkler Farbe löslich und fällt mit Wasser versetzt wieder aus. Beim Erwärmen tritt Abspaltung von Anilin ein.

1 g Dianilid wird mit 5 ccm Natronlauge (2/1 n.) und 2 ccm Alkohol zusammen zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine dunkle klare Lösung, die auch bei Wasserzusatz klar bleibt. Nach dem Erkalten wird angesäuert. Es fällt ein amorpher gelblicher Niederschlag aus, der nicht umzukristallisieren ist. Um ihn zu reinigen wird er nochmals in Alkali gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Er besitzt keinen Schmelzpunkt. Mit Anilin reagiert er nicht. In allen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich. Die Alkalilöslichkeit bei völliger Übereinstimmung der Analysenwerte mit dem durch Säureabspaltung erhaltenen alkaliunlöslichen Körper weist auf die an dritter Stelle gegebene Formel hin, die aber aus mancherlei Gründen wenig wahrscheinlich erscheint, eine derartige Verbindung wird schwerlich amorph sein.

0,1211 g gaben 0,0833 g $BaSO_4$ und 0,0509 g AgCl.
0,1470 g gaben bei 13° und 741 mm 10,4 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_9O_3N_2ClS$

Molgew. = 345,10	Gefunden:
S = 9,30	S = 9,44
Cl = 10,27	Cl = 10,39
N = 8,13	N = 8,23.

Ditoluidid und Natronlauge.

Kocht man das Ditoluidid mit alkoholischer Natronlauge, so tritt vorübergehend eine dunkle Lösung ein. Doch fällt aus ihr sehr bald das Abspaltungsprodukt in kleinen dunkelvioletten goldglänzenden Nadeln aus. Diese lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt. In Alkali ist die Verbindung unlöslich; Anilin wirkt nicht darauf ein. Die Verbindung ist identisch mit dem aus dem Ditoluidid durch alkoholische Schwefelsäure erhaltenen Abspaltungsprodukt.

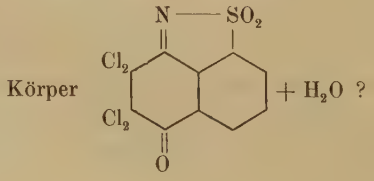
0,1424 g gaben 0,0941 g $BaSO_4$ und 0,0561 g AgCl.
0,1427 g gaben bei 15° und 756 mm 9,54 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_3N_2ClS$

Molgew. = 358,61	Gefunden:
S = 8,94	S = 9,07
Cl = 9,88	Cl = 9,74
N = 7,81	N = 7,89.

Einwirkung von Chlor auf das Di- und Mono-Anilid des Trichlordihydronaphtsultams.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, habe ich dieses Kapitel nicht eingehend durcharbeiten können. Es ist möglich, daß hier Irrtümer untergelaufen und daß die gegebenen Formeln nicht die richtigen sind. Ich stelle aber doch die Beobachtungen kurz zusammen.



1 g Di (oder Mono-)anilid des Trichlordihydronaphtsultams wird in einem Gemisch von 8 ccm Eisessig und 1,2 ccm. conc. Salzsäure erschöpfend chloriert. Schon nach wenigen Minuten ist vollkommen klare Lösung mit brauner Farbe eingetreten. Nach der Sättigung mit Chlor bleibt diese Lösung verschlossen über Nacht stehen. Dann wird von einer geringen Menge ausgeschiedenen Chlorammoniums abfiltriert und das Filtrat abgedunstet. Wenn aller Eisessig verdunstet ist, ist ein braunes Öl zurückgeblieben, das nach ein- bis zwei-tägigem Stehen zu einer festen von Öltropfen noch braungefärbten Kruste erstarrt ist. Diese wird auf Ton abgepreßt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Durch Umkristallisation aus Eisessig, dem etwas conc. Salzsäure zugesetzt ist wird das Reaktionsprodukt völlig rein erhalten. Kleine dicke weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 254° unter Zersetzung. Es ist löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol und heißem Alkohol.

In Alkali löst es sich mit dunkler Farbe. Salzsäure fällt aus dieser Lösung ein rotbraunes, flockiges Produkt.

Mit Anilin reagiert es unter Bildung eines flockigen dunkelroten Produktes. Aus Jodkalium macht es sofort Jod frei.

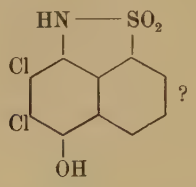
0,1329 g gaben 0,0805 g $BaSO_4$ und 0,2028 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5Cl_4O_3NS + H_2O$

Molgew. = 376,91	Gefunden:
S = 8,51	S = 8,32
Cl = 37,62	Cl = 37,73.

Als Nebenprodukt tritt bei der Einwirkung von Chlor hier Trichlorphenol auf, das am Geruch zu erkennen ist. Es läßt sich aus dem Reaktionsprodukt durch warmes Benzin extrahieren. (Schmelzpunkt 55°).

6-7-Dichlor-5-oxynaphtsultam.?



Diese Verbindung wird aus dem soeben beschriebenen Ketochlorid durch Reduktion gewonnen.

1 g Ketochlorid wird in 3 ccm Eisessig gelöst und mit Zinnchlorür im Überschuß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure das Reduktionsprodukt ausgefällt. Lange, weiße verfilzte Nadeln, die aus wenig Eisessig, dem etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, umkristallisiert werden.

Im Schmelzpunktsröhrchen tritt bei 208° Dunkelfärbung ein, bei 222° schmilzt der Körper.

In Alkali löst sich das vermeintliche 6-7-Dichlor-5-oxynaphtsultam zuerst mit roter Farbe, die bald in grün umschlägt und schließlich wieder gelbrot wird. Verdünnte Salzsäure erzeugt ohne Fällung eine blutrote Färbung.

Mit Soda läßt sich ein rotes, wasserlösliches Natriumsalz darstellen.

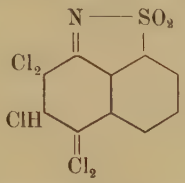
Mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure entsteht eine Acetylverbindung. Salpetersäure (1,4) führt zu einem dunkelgelben Produkt; wahrscheinlich einem Chinon.

0,1400 g gaben 0,1025 g $BaSO_4$ und 0,1394 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3Cl_2NS$

Molgew. = 290,01	Gefunden:
S = 11,05	S = 10,95
Cl = 24,44	Cl = 24,62.

5-Dichlor-6-chlor-7-dichlortetrahydronaphtsultam.
(Pentachlortetrahydronaphtsultam.)



5 g Naphtsultam werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und erschöpfend chloriert. Während des Einleitens von Chlor geht nach und nach alles in Lösung. Diese klare braune Lösung bleibt über Nacht verschlossen stehen; es haben sich dann große harte Tafeln des Pentachlorderivats abgesetzt, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig noch etwas gelbstichig geblieben sind. Das Pentachlortetrahydronaphtsultam ist völlig lichtunempfindlich. Aus seiner Mutterlauge scheidet sich zunächst in ganz geringer Menge etwas Trichlordihydronaphtsultam in der in Eisessig schwer löslichen weißen Form aus.

Das Pentachlortetrahydronaphtsultam kristallisiert aus Eisessig in dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° aus. In heißem Eisessig und heißem Benzol ist es ziemlich löslich, weniger löst es sich in der Kälte, in Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

0,2283 g gaben 0,2715 g CO_2 und 0,0269 g H_2O.
0,1543 g gaben 0,0953 g $BaSO_4$ und 0,2903 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_4O_2Cl_5NS$	
Molgew. = 379,3	Gefunden:
C = 31,65	C = 32,42
H = 1,07	H = 1,32
Cl = 46,73	Cl = 46,33
S = 8,45	S = 8,45.

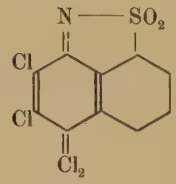
In Alkali löst sich das Pentachlorid auf Zusatz von Alkohol mit dunkelgrüner Farbe. Salzsäure fällt aus dieser Lösung ein helles flockiges Produkt aus, das nicht umzukristallisieren ist.

Mit Anilin und p-Toluidin entstehen in der Wärme dunkelrote Verbindungen, die identisch sind mit dem aus dem Trichlordihydronaphtsultam erhaltenen Dianilid, resp. Ditoluidid.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür wird es in Dichlornaphtsultam übergeführt, während mit Natriumbisulfit Trichlordihydronaphtsultam entsteht.

Pyridin, sowie Natriumacetat in Eisessiglösung spalten ein Mol. Salzsäure ab; es entsteht das unten beschriebene Tetrachlordihydronaphtsultam; auch bei der Einwirkung von Natriumbisulfit wird zunächst Abspaltung von Salzsäure eintreten.

5-Dichlor-6-7-dichlordihydronaphtsultam
(Tetrachlordihydronaphtsultam)



Aus dem Pentachlortetrahydronaphtsultam durch Abspaltung von Salzsäure dargestellt. Diese Abspaltung gelingt leicht mit Pyridin und Chinolin.

1 g reines Pentachlortetrahydronaphtsultam wird nach und nach unter Umschütteln in 5 ccm Pyridin eingetragen. Es löst sich unter Erwärmen klar auf, doch scheidet sich fast momentan das Reaktionsprodukt — gelblich gefärbt — aus. Nach dem Verdünnen mit 5 ccm Methylalkohol wird abfiltriert und mit Methylalkohol nachgewaschen. Das schneeweiße Produkt kristallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 254° aus.

1,4 g reines Pentachlortetrahydronaphtsultam wird allmählich unter Umschütteln in 7 ccm Chinolin (Kahlbaum) eingetragen. Es tritt unter Erwärmen direkt

Lösung ein, die ca 10 Minuten lang auf Wasserbadtemperatur gebracht, ganz klar wird. Nach dem Erkalten wird diese Lösung in verdünnte Salzsäure gegeben. Es scheidet sich ein hellgrünes Produkt aus, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig in farblosen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 254° vorliegt. Ausbeute 1,1 g.

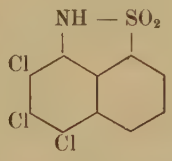
Die weißen glänzenden Nadeln sind in kaltem Eisessig schwer löslich, ebenso in Benzol und Chloroform.

0,0997 g gaben 0,1687 g AgCl und 0,0688 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_3O_2Cl_4SN$	
Molgew. = 342,93	Gefunden:
Cl = 41,35	Cl = 41,51
S = 9,34	S = 9,47.

Zinnchlorür reduziert die Tetrachlorverbindung zum Trichlornaphtsultam, wässriges Alkali wirkt langsam ein, alkoholisches löst mit bläulicher Farbe; Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen grauen aufgequollenen Niederschlag ab. Mit Anilin entsteht ein noch 3 Atome Chlor enthaltendes Anilid, das unten näher beschrieben wird.

5-6-7-Trichlornaphtsultam.



Aus dem Tetrachlordihydronaphtsultam durch Reduktion dargestellt.

1 g Tetrachlorverbindung wird mit $1^1/_2$ ccm Zinnchlorürlösung in 5 ccm Eisessig erwärmt, wobei von selbst heftiges Sieden eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in langen weißen Nadeln aus, die aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 233° besitzen.

Mit Alkali bildet das Trichlornaphtsultam ein in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz. In Eisessig chloriert

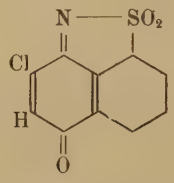
geht es wieder in die Tetrachlorverbindung über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht ein Dichlorchinon. Eine Acetylverbindung hat sich nicht darstellen lassen.

Schwer löslich ist das Trichlornaphtsultam in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig.

0,1443 g gaben 0,2019 g AgCl und 0,1077 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_4O_2Cl_3SN$	
Molgew. = 308,48	Gefunden:
Cl = 34,48	Cl = 34,59
S = 10,39	S = 10,25.

7-Chlornaphtsultamchinon.



Dargestellt aus Dichlornaphtsultam durch Oxydation mit Salpetersäure.

1 g Dichlornaphtsultam wird in 8 ccm Eisessig suspendiert, mit 1 ccm Salpetersäure (1,4) versetzt und das Gemisch bis zur klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper aus, der aus Eisessig in kleinen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 203° auskristallisiert.

Das Chinon ist leicht löslich in heißem Eisessig und in Benzol, schwer in kaltem Eisessig.

In Alkali löst es sich mit braunroter Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen wenig charakteristischen braunen Niederschlag.

0,1432 g gaben 0,0804 g AgCl und 0,1324 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_4O_3ClNS$	
Molgew. = 253,55	Gefunden:
Cl = 13,98	Cl = 13,89
S = 12,65	S = 12,70.

Einwirkung von Anilin.

0,5 g Chinon werden in 2 ccm Eisessig suspendiert und mit 3—4 Tropfen Anilin kurze Zeit im Wasserbad erwärmt. Das gelbe Chinon verschwindet, und ein dunkelviolettes goldig glänzendes Anilid fällt aus, das aus Eisessig in kleinen metallisch schimmernden Nadeln auskristallisiert. Es schmilzt unter Zersetzung unscharf bei ca. 265°. In Chloroform ist es leicht löslich, in den andern Lösungsmitteln unlöslich.

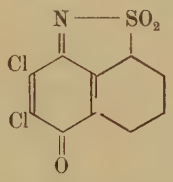
In Alkali löst es sich nicht. Es ist identisch mit dem Anilid, das aus dem Dianilid des Trichlornaphtsultams mittels alkoholischer Schwefelsäure (Formel XIX.) erhalten wurde.

0,1540 g gaben 0,0632 g AgCl und 0,1055 g $BaSO_4$.
0,1492 g gaben bei 19° und 768 mm 10,1 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3N_2ClS$

Molgew. = 345,10	Gefunden:
Cl = 10,27	Cl = 10,15
S = 9,30	S = 9,41
N = 8,13	N = 8,02.

6·7 Dichlornaphtsultamchinon.



Aus dem vorhin beschriebenen Trichlornaphtsultam in derselben Weise durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt, wie das Monochlorchinon aus dem Dichlornaphtsultam. Zur Reinigung kristallisiert man es aus Eisessig um.

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°. In heißem Eisessig ist es leicht, in kaltem schwer löslich.

0,1591 g gaben 0,1347 g $BaSO_4$ und 0,1574 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_3O_3Cl_2NS$

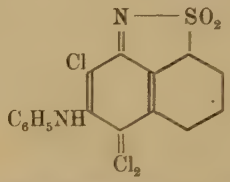
Molgew. = 287,99	Gefunden:
S = 11,13	S = 11,62
Cl = 24,62	Cl = 24,46.

Zinnchlorür reduziert zu einer farblosen Hydroverbindung; Alkali löst mit roter Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen gelben Körper aus.

Einwirkung von Anilin.

Läßt man Anilin auf das Dichlorchinon in derselben Weise einwirken, wie auf Monochlorchinon, so wird 1 Atom Chlor gegen den Rest NHC_6H_5 ausgetauscht. Das entstehende Anilid ist identisch mit dem aus dem Monochlorchinon entstehenden.

Anilid aus Tetrachlordihydronaphtsultam.



1 g Tetrachlornaphtsultam wird feingerieben mit 10 ccm Eisessig versetzt und 2 ccm Anilin zugegeben. Dann wird im Wasserbad unter häufigem Umrühren erwärmt, bis alles Tetrachlornaphtsultam verschwunden ist. Das hellbraune Anilid scheidet sich schon während der Reaktion aus. Nach dem Erkalten wird mit 10 ccm Alkohol verdünnt, abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

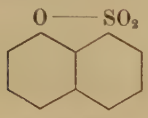
Feine gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. Das Anilid ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in heißem Eisessig.

Berechnet für $C_{16}H_9Cl_3N_2O_2S$	
Molgew. = 399,54	Gefunden:
Cl = 26,62	Cl = 26,72
S = 8,02	S = 8,00.

Ein hellgelbes Reduktionsprodukt dieses Anilids konnte noch nicht näher untersucht werden. Beim Erwärmen mit Anilin geht das Trichloranilid in das oben beschriebene (Formel XVII.) Dianilid über.

III. Naphtsulton und Derivate.

Naphtsulton.

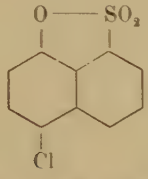


50 g Kaliumsalz der 1 · 8 Naphtolsulfosäure wurden mit 150 g Phosphoroxychlorid ca. 3 Stunden lang im Ölbad unter Rückfluß auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Phosphorchlorid mit Eis zersetzt, das gewonnene — etwas gelb gefärbte Reaktionsprodukt getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 156°.

Ausbeute 90 % der Theorie.

Monochlornaphtsulton.



2 g Sulton werden in ca. 5 ccm Eisessig suspendiert und mit der Menge Chlor, die sich mit 0,7 g Kaliumpermanganat aus Salzsäure entwickeln läßt, chloriert. Das Reaktionsprodukt ist so leicht löslich, daß es mit verdünnter Salzsäure ausgefällt werden muß. Es wird dabei gleich schön kristallin, und kann aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

In Eisessig, Benzol, Benzin, Chloroform und Aether ist es sehr leicht löslich, etwas schwerer in Aethyl- und Methylalkohol.

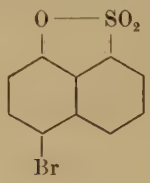
Erdmann stellte das Monochlorsulton aus dem Diazoanhydrid der 1·8 Naphtylaminsulfosäure mit Phosphorpentachlorid her und gibt den Schmelzpunkt 174° an.

0,1504 g gaben 0,0891 g AgCl und 0,1467 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3ClS$	
Molgew. = 240,55	Gefunden:
S = 13,33	S = 13,39
Cl = 14,74	Cl = 14,65.

Mit Alkali entsteht Monochlornaphtolsulfosäure.

Monobromnaphtsulton.



In Eisessig suspendiertes Sulton wird nach und nach mit Brom im Überschuß versetzt. Bei längerem Stehn scheidet sich aus der zunächst klaren Lösung das etwas gelb gefärbte Reaktionsprodukt aus.

Aus Eisessig kristallisiert es in großen gelben spießigen Kristallen vom Schmelzpunkt 199° aus.

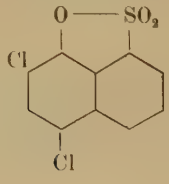
In Alkohol und Aether ist es unlöslich, schwer löslich in warmen Eisessig, Benzol und Benzin, leicht in Chloroform.

Mit Anilin reagiert es nicht, mit Alkali entsteht Bromnaphtolsulfosäure. (S. u.)

0,1868 g gaben 0,1235 g AgBr und 0,1510 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3BrS$	
Molgew. = 285,06	Gefunden:
S = 11,25	S = 11,09
Br = 28,05	Br = 28,13.

5-7-Dichlornaphtsulton.



2 g Sulton werden in 10 ccm Eisessig suspendiert und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Für kurze Zeit tritt klare Lösung ein, doch scheidet sich sehr bald das Dichlor-Sulton aus. Es kristallisiert aus heißem Eisessig in etwas gelben, kleinen, weichen Nadeln aus. Schmelzpunkt 182°.

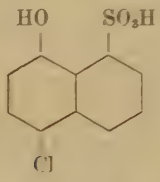
In Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig und Benzin.

Mit Anilin reagiert es nicht. In Alkali löst es sich bei Gegenwart von etwas Alkohol und es entsteht Dichlor-naphtolsulfosäure. (S. u.).

0,1378 g gaben 0,1425 g AgCl und 0,1140 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_4Cl_4O_3S$	
Molgew. = 274,99	Gefunden:
S = 11,40	S = 11,36
Cl = 25,78	Cl = 25,57.

Monochlornaphtolsulfosäure.



Diese Säure wird aus dem oben beschriebenen Monochlor-sulton hergestellt. Dasselbe wird durch Kochen mit 2/1 n. Natronlauge zersetzt. Wenn klare Lösung eingetreten ist, wird abfiltriert und aus dem Filtrat mit verd. Salzsäure die freie Monochlorsulfosäure ausgefällt.

Sie sieht zunächst noch etwas bräunlich aus. Aus sehr wenig Wasser kristallisiert sie in etwas grauen harten Prismen aus, die keinen Schmelzpunkt besitzen.

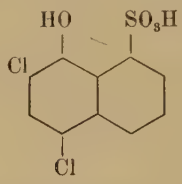
In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. In Soda löst sie sich mit gelber Farbe klar auf.

0,1331 g gaben 0,0727 g AgCl und 0,1219 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7O_4ClS$

Molgew. = 258,56	Gefunden:
S = 12,40	S = 12,58
Cl = 13,71	Cl = 13,50.

Dichlornaphtolsulfosäure.



Diese Säure wird ganz analog der soeben beschriebenen Monochlorsulfosäure aus dem Dichlorsulton hergestellt. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen farblosen schuppigen Kristallen, die keinen Schmelzpunkt besitzen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

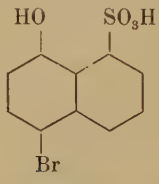
In Soda löst sie sich klar mit gelber Farbe.

0,1362 g gaben 0,1321 g AgCl und 0,1092 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4Cl_2S$

Molgew. = 293,01	Gefunden:
S = 10,94	S = 11,01
Cl = 24,19	Cl = 23,98.

Monobromnaphtolsulfosäure.



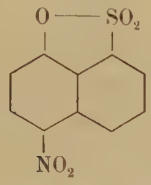
Die Herstellung dieser Säure aus dem Monobromsulton entspricht ganz der der Monochlornaphtolsulfosäure aus Monochlorsulton.

Aus Wasser kristallisiert sie in farblosen Schuppen ohne Schmelzpunkt. Ihre Eigenschaften gleichen denen der Monochlornaphtolsulfosäure.

0,1350 g gaben 0,0830 g AgBr und 0,1044 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7O_4BrS$	
Molgew. = 303,07	Gefunden:
S = 10,58	S = 10,62
Br = 26,38	Br = 26,17.

Mononitronaphtsulton.



5 g Naphtsulton werden in 30 ccm Salpetersäure (1,4) eingetragen und erhitzt. Unter sehr starker Entwicklung brauner Dämpfe tritt bald klare Lösung ein, aus der sich beim Erkalten ein gelber Körper in kristallinen Krusten ausscheidet. Über Glaswolle läßt er sich gut absaugen. Eine kleine Menge kann aus dem Filtrat noch durch Wasserzusatz gefällt werden

Das Nitrosulton ist ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, weniger leicht in warmen Chloroform, und unlöslich in Aether, Alkohol und Benzin.

Am besten läßt es sich aus Eisessig umkristallisieren und zwar in Form kleiner, harter etwas gelbstichiger Nadeln vom Schmelzpunkt 216°.

In Alkali ist es — besonders leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol — mit tiefgelber Farbe löslich und zwar unter Bildung der noch zu beschreibenden Mononitronaphtolsulfosäure.

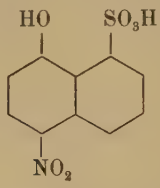
Anilin wirkt nicht ein. Zinnchlorür reduziert das Nitrosulton zum Aminosulton. (S. u.).

Die Ausbeute beträgt 83 % der Theorie.

0,1320 g gaben 0,1234 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6O_5SN$	
Molgew. = 252,12	Gefunden:
S = 12,72	S = 12,84.

Mononitronaphtolsulfosäure.



1 g Mononitrosulton wird in ca 4 ccm 2/1 n. Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol durch Erwärmen klar gelöst. Aus dieser gelbbraunen Lösung scheidet sich beim Erkalten das gelbe Natriumsalz der Säure aus, das sich bei Wasserzusatz löst. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure die freie Nitronaphtolsulfosäure in Form eines hellgelben kristallinen Niederschlags aus.

Derselbe kristallisiert aus Wasser in hellgelben Schuppen vom Schmelzpunkt 134° aus.

Die Säure ist löslich in heißem Wasser, Aethyl- und Methyl-Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aether, Benzol und Benzin.

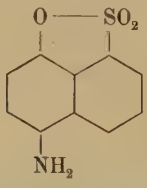
0,1402 g gaben 0,1211 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7O_6NS$

Molgew. = 269,12 — Gefunden:

S = 11,92 — S = 11,86.

Monoaminonaphtsulton.



2 g Nitrosulton werden in Eisessig suspendiert, mit Zinnchlorür reduziert. Nach der Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt das salzsaure Salz des Aminosultons in feinen verfilzten Nadeln aus. Diese besitzen keinen Schmelzpunkt, zersetzen sich aber unter Dunkelfärbung bei ca. 235°.

Beim Anreiben mit Wasser wird das salzsaure Salz direkt zur freien Aminoverbindung hydrolisiert. Sie ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in warmen Eisessig.

Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Feine, weiche, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 189°.

Mit warmen Alkali zersetzt sich das Aminosulton. Die braune Lösung wird beim Ansäuern violett. Schließlich fällt ein violettes amorphes Pulver aus, das nicht näher untersucht wurde. In Anilin löst es sich mit gelbbrauner Farbe, fällt jedoch beim Ansäuern unverändert wieder aus.

Mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natrium bildet das Aminosulton eine Acetylverbindung.

0,1315 g gaben bei 16° und 764 mm 7,1 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_7O_3NS$

Molgew. = 221,12	Gefunden:
N = 6,34	N = 6,41.

Die Acetylverbindung des Aminosultons ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin, leicht löslich dagegen in Eisessig, aus dem sie in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 276° auskristallisiert.

Von warmem Alkali wird sie zu Monoaminonaphtsulton verseift.

0,1420 g gaben 0,1263 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4NS$

Molgew. = 263,14	Gefunden:
S = 12,18	S = 12,21.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1913 und 14 im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Ihre Drucklegung wurde durch meine Teilnahme am Feldzug verzögert.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den mir im reichsten Maße erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Ferner bin ich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers

sowie

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für das rege Interesse und die freundliche Förderung, die sie mir im Laufe meines Studiums zukommen ließen, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 18. Januar 1890 wurde ich, Karl Rudolf Jülicher, als Sohn des ordtl. Univ.-Prof. D. Dr. Adolf Jülicher in Marburg a. d. Lahn geboren. Ich bin Preusse und evangelischen Bekenntnisses. Ich besuchte nacheinander folgende Schulen: Städtische Vorschule und Kgl. Gymnasium in Marburg, Realschule des Pensionates Paulinum in Hamburg und Städt. Ober-Realschule in Marburg. Ostern 1909 erhielt ich das Zeugnis der Reife und bezog die Universität meiner Vaterstadt, um Chemie zu studieren. Im Sommer 1911 bestand ich das chemische Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie und ließ mich von der Universität beurlauben, um meiner Dienstpflicht beim Inf.-Regt. Kaiser Wilhelm, 2. Großh. Hess. Nr. 116 zu genügen. Im März 1912 wurde ich dort krankheitshalber entlassen und kehrte zur Universität nach Marburg zurück, wo ich am 9. Juli 1914 das examen rigorosum bestand.

Daraufhin nahm ich eine Assistentenstelle bei Herrn Prof. Dr. Hans Fischer im physiolog. Institut der Universität München an, die ich bei Kriegsausbruch aufgeben mußte, da ich am 3. August 1914 als Ersatz-Reservist beim 1. bayr. Inf.-Regt. „König" eintrat, zu dem ich am 25. Aug. ins Feld abrückte und an dessen Kämpfen in Frankreich ich bis Ende September 1914 teilnahm. Nach Heilung meiner ersten Verwundung rückte ich im Juni 1915 erneut zum selben Regiment ins Feld, und wurde am 10. Oktober 1915 wiederum verwundet.

Seit dem 9. März 1916 bin ich als Kriegsbeschädigter vom Militärdienst entlassen und habe eine Stelle als Chemiker in den „Rheinischen Stahlwerken" zu Duisburg-Meiderich inne.